

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-273644

(43)Date of publication of application : 13.10.1998

(51)Int.Cl.

C09K 3/10
C08J 3/20
C08L 61/06
C08L 63/00
C08L 63/02
G02F 1/1339**BEST AVAILABLE COPY**

(21)Application number : 09-092894

(71)Applicant : NIPPON KAYAKU CO LTD
HITACHI LTD

(22)Date of filing : 28.03.1997

(72)Inventor : HIRANO MASAHIRO
NIIIMOTO HARUKI

(54) LIQUID CRYSTAL SEALER AND LIQUID CRYSTALLINE CELL

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain the subject sealer capable of manifesting an excellent adhesion; moisture proof reliability and flexibility by using a liquid epoxy resin, a hardening agent comprising a specific resin, a filler having a specified particle diameter and a hardening promoter as principal ingredients.

SOLUTION: This sealer consists essentially of (A) a liquid epoxy resin (preferably a bisphenol-A type epoxy resin, etc., having $\leq 1,500$ ppm total chlorine content), (B) a novolak resin having $\leq 75^\circ$ C softening point by a ball and ring method (preferably a phenolic novolak resin containing 20-80 wt.% two-ring body), (C) a filler having $\leq 10 \mu\text{m}$ particle diameter (preferably a fused silica, a crystal silica, silicon nitride, etc.), and (D) a hardening promoter, and the softening point of the (melted) mixture of the components A and B measured by a boil and ring method is $\leq 50^\circ$ C. A liquid crystal cell sealed by the sealer is excellent in adhesive strength, moisture proof reliability and flexibility. Further, the production of the liquid crystal cell is performed at a room temperature.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

02.02.2004

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

* NOTICES *

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] (a) The liquid crystal sealing compound which the curing agent and (c) particle size which the softening temperature by the liquefied epoxy resin and (b) ring and ball method becomes from novolak resin 75 degrees C or less use a bulking agent 10 micrometers or less and the (d) hardening accelerator as an indispensable component, and is characterized by the mixture of the (a) component and the (b) component being liquefied, or having softening temperature 50 degrees C or less by measurement of a ring and ball method.

[Claim 2] The liquid crystal sealing compound [claim 3] of claim 1 all whose chlorinity in a liquefied epoxy resin is 1500 ppm or less Claim 1 or 2 liquid crystal sealing compounds [claim 4] whose liquefied epoxy resins are the bisphenol A mold liquefied epoxy resin and/or a bisphenol female mold liquefied epoxy resin The liquid crystal sealing compound of claim 1 which is the curing agent with which a curing agent consists of novolak resin which contains a dikaryon 20 to 80% of the weight thru/or any 1 term of 3 [claim 5] The liquid crystal sealing compound of claim 1 whose mean particle diameter of a bulking agent is 2 micrometers or less thru/or any 1 term of 4 [claim 6] The liquid crystal sealing compound of claim 1 whose content of a bulking agent is five to 30 volume [in / all / a liquid crystal sealing compound] % thru/or any 1 term of 5 [claim 7] The liquid crystal sealing compound of claim 1 whose bulking agents are an alumina and/or a silica thru/or any 1 term of 6 [claim 8] The liquid crystal sealing compound of claim 1 whose hardening accelerator is a latency hardening accelerator thru/or any 1 term of 7 [claim 9] The liquid crystal sealing compound [claim 10] of claim 8 whose latency hardening accelerators are the imidazole derivatives of solid-state distributed process input output equipment and the mean particle diameter of whose is 6 micrometers or less The liquid crystal sealing compound [claim 11] of claim 8 whose latency hardening accelerator is amine adduct and the mean particle diameter of whose is 6 micrometers or less The liquid crystal sealing compound of claim 1 characterized by containing the coupling agent thru/or any 1 term of 10 [claim 12] The liquid crystal sealing compound [claim 13] of claim 11 whose coupling agent is an amino silane system coupling agent The liquid crystal cell by which the seal was carried out by claim 1 thru/or the liquid crystal sealing compound of 12 given in any 1 term

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.**** shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

TECHNICAL FIELD

[Field of the Invention] This invention relates to the liquid crystal cell which used a liquid crystal sealing compound and it.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.**** shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

PRIOR ART

[Description of the Prior Art] From approaches, such as a dispenser or screen-stencil, if it hits creating a liquid crystal cell, after performing leveling without heating or heating for a liquid crystal sealing compound, an alignment mark is used, a vertical glass substrate is stuck with high precision, and lamination of a vertical glass substrate is usually performed in the process of pressing a sealing compound, after applying to a glass substrate. In the liquid crystal sealing compound used here, current and the liquid crystal sealing compound which used amines, imidazole derivatives, and Hydrazide as a curing agent of an epoxy resin although the heat-curing mold epoxy resin was mainly used have the trouble of being inferior to an adhesive property and humidity-tolerant reliability. JP,59-24403,B shows that the liquid crystal sealing compound whose spreading uses phenol novolak resin as the curing agent of an epoxy resin, adds a solvent, and is possible and which was made liquefied is excellent in moisture resistance as an approach of solving this trouble.

[0003] However, in the process which softening temperature is a solid-state 80 degrees C or more, and carries out desolventization, when this liquid crystal sealing compound was using the phenol novolak resin of three or more nuclides and lamination of a vertical glass substrate was performed using this liquid crystal sealing compound, in order that the resinous principle of a sealing compound might solidify, by heating this vertical glass substrate, this phenol novolak resin had to carry out heating fusion of the sealing compound, and had to perform lamination by usual. Moreover, when sticking having enlarged this glass substrate increasingly in recent years, and heating, it is the difference in the thermal expansion by the temperature gradient of an up-and-down glass substrate, and the temperature gradient by the location of a glass substrate, and it has become difficult to stick an up-and-down glass substrate with high precision. Although how to stick a glass substrate in ordinary temperature as an approach of solving this problem is considered, the sealing compound in which lamination is possible is not yet known for ordinary temperature by the liquid crystal sealing compound which uses phenol novolak resin as a curing agent.

[0004] Furthermore, although the multi-processing process divided to the liquid crystal cell of every piece after sticking the vertical substrate after forming many electrodes in a glass substrate with the latest big liquid crystal cell and assembling was taken, two sheets were taken from one-sheet picking of the former [number of sheets / the / processing], four sheets were taken, six sheets were taken, and the glass substrate itself is increasingly enlarged to nine-sheet picking. furthermore, since the liquid crystal cell itself is enlarged increasingly in recent years, the stress applied to the seal section at the time of a multi-processing process is compared with the former, is boiled markedly, and is becoming large. Therefore, when the force strong against the seal section was applied, the problem that exfoliation of the seal section arose cropped up. The sealing compound which used the conventional amines, imidazole derivatives, and Hydrazide as the curing agent is inferior to an adhesive property, and since the sealing compound which used the phenol novolak resin of three or more nuclides as the curing agent has the fault that it is hard and weak, it is becoming impossible to correspond to enlargement of a glass substrate and a liquid crystal cell, although this is asked for the sealing compound which is excellent in an adhesive property and flexibility. Moreover, and it excels in humidity-tolerant reliability further

from seal line length becoming long with enlargement of a liquid crystal cell, the sealing compound which is excellent in adhesion with a glass substrate from narrow-ization of the line breadth of a seal, and has flexibility has been called for. Furthermore, the sealing compound with long pot life with little [workability / of a liquid crystal sealing compound] thickening of viscosity has been called for.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.**** shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

TECHNICAL PROBLEM

[Problem(s) to be Solved by the Invention] The liquid crystal sealing compound which the lamination of a vertical glass substrate was possible for this invention in ordinary temperature at the time of liquid crystal cell manufacture, and was excellent in bond strength, humidity-tolerant reliability, and flexibility at it is offered.

[Translation done.]

English Translation of JP 10-273644 A

* NOTICES *

1. This document has been translated by computer using translation software, PAT-Transer V7 produced by Cross Language Inc. So the translation may not reflect the original precisely.
 2. The word which can not be translated is expressed by Japanese character.
 3. The drawings and tables are not translated.
-

[Means to solve the Problems]

As a result of people of present invention should have solved the problem, and having repeated a study zealously, the present invention was completed. That is to say, the present invention,

(1)

(a)

Liquid epoxide resin,

(b)

A flexibility point by ring and ball method, curing agent comprising novolac resin of less than or equal to 75 degrees Celsius,

(c)

It is extended filler of less than or equal to $10\mu\text{m}$ particle size

(d)

It is essentially based on hardening accelerator (a), a mixture of an ingredient is liquid with an ingredient (b), or it is a liquid crystal sealant including a thing having a flexibility point of less than or equal to 50 degrees Celsius by the measurement of ring and ball method

(2)

A liquid crystal sealant of (1) that all chlorinity is equal to or less than 1,500ppm of liquid epoxide resin of (1)

(3)

(1) that liquid epoxide resin is bisphenol A type liquid epoxide resin and bisphenol F type liquid epoxide resin of (1) or a liquid crystal sealant of (2)

(4)

Curing agent 20-80 are curing agent comprising novolac resin including binuclear body of % by weight, it is a liquid crystal sealant of - (3) (1)

(5)

Average particle diameter of filler of (1) is a liquid crystal sealant of - (4) $2\mu\text{m}$ (1) as follows

(6)

Content of filler of (1) is 5-30 volume % in all liquid crystal sealant, it is a liquid crystal sealant of - (5) (1)

(7)

Filler of (1) is alumina and silica, (1), a liquid crystal sealant [0007] of - (6)

[JP,10-273644,A]

(8)

Hardening accelerator of (1) is latency hardening accelerator, it is a liquid crystal sealant of - (7) (1)

(9)

The average particle diameter that latency hardening accelerator of (8) wins in imidazoles of solid dispersion type is a liquid crystal sealant of (8) that is less than $6\mu\text{m}$

(10)

A latency hardening accelerant of (8) is in amine adduct and a liquid crystal sealant of (8) that the average particle diameter is less than $6\mu\text{m}$

(11)

Including containing coupling agent, it is a liquid crystal sealant of - (10) (1)

(12)

A liquid crystal sealant of (11) that coupling agent of (11) is aminosilane system coupling agent

(13)

A sealed liquid crystal cell is provided with a liquid crystal sealant as claimed in - (12) (1).

[0008]

[Mode for carrying out the invention]

A liquid crystal sealant of the present invention,

(a)

Liquid epoxide resin,

(b)

A flexibility point by ring and ball method, curing agent comprising novolac resin of less than or equal to 75 degrees Celsius,

(c)

It is extended filler of less than or equal to $10\mu\text{m}$ particle size

(d)

It is essentially based on hardening accelerator.

[0009]

Is not limited for liquid epoxide resin (a) used with the present invention in particular, for example, bisphenol A type epoxide resin, bisphenol F pattern epoxide resin, N, N- jig rishi Jili -o- toluidine, N, N- diglycidylaniline, phenylglycidyl ether, resorcinol diglycidyl ether, 1,6- hexanediol diglycidyl ether, trimethylolpropane bis glycidyl ether, polypropylene glycol diglycidyl ether, manufacture, sold epoxide resin are given (3,4-3', four' epoxy cyclo) by the public such as hexyl methylhexane carboxylate, hexahydro anhydrous di phthalate glycidyl ester, but preferably bisphenol A type epoxide resin, bisphenol F pattern epoxide resin, N, N- jig rishi Jili -o- toluidine, N, N- diglycidylaniline are hexyl methylhexane carboxylate, hexahydro anhydrous di phthalate glycidyl ester (3,4-3', four' epoxy cyclo), and preferably it is bisphenol

[JP,10-273644,A]

A type epoxide resin and bisphenol F pattern epoxide resin. These liquid epoxide resin mixes more than two kinds, and it may be used. Because these liquid epoxide resin is at room temperature liquid, resin viscosity of a liquid crystal sealant in plying-up of a top and bottom glass substrate at the time of liquid crystal cell production is low, and plying-up in room temperature is enabled and gap formation becomes easy.

[0010]

Epoxy equivalent 230 of liquid epoxide resin to use with the present invention is preferable as follows, and preferably less than 210 are lower than 190. Reactivity with curing agent is inferior in more than 230, a problem comes out to working properties. In addition, less than 1,500ppm are desirable for all chlorinity of liquid epoxide resin to use for the present invention, and preferably less than 1200 are lower than 1000. That is all for all chlorinity 1500, and corrosion of an ITO electrode of a liquid crystal cell becomes remarkable. In addition, as for the epoxy equivalent, all chlorinity is measured by JISK7236 again by hydrolysis method (the following same).

[0011]

Less than normal 75 degrees Celsius are desirable, and, even more particularly, lower than 65 degrees Celsius are desirable, and, for curing agent (b) used with the present invention, a flexibility point by ring and ball method is novolac resin of less than or equal to 50 degrees Celsius, and the novolac resin which assumes chemical agent having various phenol characteristics hydroxy group material is desirable. A flexibility point is measured by ring and ball method prescribed in JISK7234.

[0012]

For example, for novolac resin, phenolic system novolac resin such as material and novolac resin doing, xylylene frame component phenol novolac resin, dicyclopentadiene frame component phenol novolac resin, fluorene frame component phenol novolac resin is given in various phenol such as poly phenolic compound such as polybutadiene, phenol, creosol, ethyl phenols, butyl phenols, octyl phenols, bisphenol A, bromination bisphenol A, bisphenol F, bisphenol S, naphthols bisphenol A, tetrabromo bisphenol A, bisphenol F, bisphenol S, 4,4'-biphenyl phenol, 2,2',6,6'-tetramethyl-4,4'-biphenyl phenol, 2,2'-methylene-bis (four-carbinyl-6-tert-butylphenol), tris hydroxy phenylmethane, pyrogallol, phenols having a diisopropylidene frame, phenols having fluorene frames such as 1,1-di-4-hydroxyphenyl fluorene, phenol, preferably, phenol, creosol, ethyl phenols, butyl phenols, octyl phenols,

It is raw materials and various novolac resin such as novolac resin doing, xylylene frame component phenol novolac resin, dicyclopentadiene frame component phenol novolac resin, fluorene frame component phenol novolac resin in various phenol such as bisphenol A, bisphenol F, bisphenol S, naphthols, and preferably it is various novolac resin such as material and novolac resin doing in various phenols such as phenol, creosol, octyl phenol, bisphenol A, bisphenol F, bisphenol S, naphthols, and particularly preferably it is material and creosol novolac resin doing with material and phenol novolac resin doing, creosol in phenol.

[JP,10-273644,A]

[0013]

Or these novolac resin mixes more than two kinds alone, and it is used. In addition, preferably, as for the quantity of use of novolac resin used with the present invention, 0.6-1.4 chemical equivalent is 0.9-1.1 chemical equivalent as equivalent of hydroxy group of the whole novolac resin for epoxy equivalent of epoxide resin in a sealant. In addition, novolac resin is usually provided as mixture of a thing having phenolic hydroxy group of higher than 3 by the end of two two nucleus body having phenolic hydroxy group and molecular by the end of a molecule from the manufacturing process. % by weight is desirable, and 25-70 % by weight depends, and content 20-80 of two nucleus body are desirable, and preferred phenolic system novolac resin used with the present invention is a thing of 30-50 % by weight.

[0014]

Preferred novolac resin used with the present invention is follows general formula in the Novolak which assumes monophenol raw materials

[0015]

[chemical formula 1]

[0016]

(R in an expression shows hydrogen, the lower alkyl, lower alkyl or Halogen m shows 1-3 integers, and R may be a different kind, and m shows 0 or an equilateral integer to n at time of 2 or 3.) It attends, and it is presented.

[0017]

In the above formula, for example, for example, for example, as the lower alkyl, bromine is given for halogen alkoxy of C1 - C4 such as methoxy, ethoxy, n- propoxy, isopropoxy, n- butoxy, isobutoxy, t- butoxy for lower alkyl alkyl of C1 - C4 such as carbiny, ethyl, n- propyl, isopropyl, n- butyl, isobutyl, t- butyl. As for the positive integer in n, 1-10 are preferable.

[0018]

Because, as for the curing agent comprising phenolic system novolac resin to use with the present invention, as for the constituent which is more than $n=1$, softening point is high in a compound of above formulas, preferred, preferably 25-70 % by weight depends, and preferably, as for the abundance, 20-80 % by weight is usually 30-50 % by weight dimension among novolac resin the where there is the constituent which is $n=0$, (the ingredient that the remainder is more than $n=1$).

[0019]

A mixture with the phenolic system novolac resin and liquid epoxide resin is liquid at room temperature, or it is desirable to have softening point of less than or equal to 50 degrees Celsius in measurement of ring and ball method. In addition, preferably adhesive property with a glass substrate and 耐湿信頼性 can be superior to curing agent comprising phenolic system novolac resin to use with the present invention in combination with liquid epoxide resin of less than or equal to 230 weight per epoxy equivalent. In reaction with epoxide resin of phenolic system novolac resin, as for the phenol novolac resin of two nucleus body (for example, above formulas, compound of $n=0$), adhesive property with a glass substrate improves so that flexibility appears

[JP,10-273644,A]

in rigid configuration it is linear, and to build a bridge for three dimensions cross-link configuration by hardening of phenol Novolak hardener of (for example, above formulas, compound of $n=1$) more than three nucleus body. Furthermore, because phenol novolac resin used with the present invention is low if a flexibility point is equal to or less than 75 degrees Celsius, when resin viscosity of a liquid crystal sealant in top and bottom glass substrate plying-up process in liquid crystal cell manufacture is low, it is, plying-up, gap formation become easy.

[0020]

For filler (c) to use with the present invention, fused silica, crystalline silica, silicon carbide, silicon nitride, boron nitride, calcium carbonate, magnesium carbonate, barium sulfate, calcium sulfate, mica, talc, clay, alumina, magnesium oxide, zirconia, aluminium hydroxide, magnesium hydroxide, calcium silicate, aluminium silicate, silicic acid lithium aluminium, a zirconium silicate, barium titanate, glass fiber, carbon fiber, molybdenum disulfide, asbestos are given, preferably it is fused silica, crystal silica, silicon nitride, boron nitride, calcium carbonate, barium sulfate, calcium sulfate, mica, talc, clay, alumina, aluminium hydroxide, calcium silicate, aluminium silicate, and preferably it is fused silica, crystal silica, alumina. Two kinds of filler mixes the above, and these may be used, when particularly preferably silica and alumina were used together.

[0021]

The greatest particle size of filler used with the present invention is the measurement of laser method, and preferably preferably, less than $10\mu\text{m}$, lower than $6\mu\text{m}$ are lower than $4\mu\text{m}$, and particularly preferably the average particle diameter is a thing of less than or equal to $2\mu\text{m}$ in lower than $4\mu\text{m}$. If particle size of filler is had a bigger than $10\mu\text{m}$, it is not possible for the gap formation after plying-up of a top and bottom glass substrate at the time of liquid crystal cell production to be delicious. For example, silica of such a filler crushes fused silica or crystalline silica, is produced by grinding classification. For example, comminution, classification do the alumina which it burns, and was provided, and, as for the alumina, it is produced alumina or the ammonium alum which it was possible for by blaze hydrolysis of alumina or the anhydrous aluminum chloride that it burns in aluminium hydroxide, and it was possible.

[0022]

Preferably than 5-30 volume %, content in a liquid crystal sealant of filler used with the present invention is 15-25 volume % among liquid crystal sealants except solvent. When content 5 of filler is lower than volume %, low degree of viscosity is become so that there is little quantity of filler, whom, crawling are easy to become have on a glass substrate after liquid crystal sealant swabbing, there is danger that seal configuration is confused. In addition, when there is more content 30 of filler than volume %, it is hard to be destroyed, and it is not possible for the gap formation of a liquid crystal cell to have too much filler content.

[0023]

For example, for hardening accelerator (d) used for the present invention, amide and the amide and saline with phenols, the polyvalence carboxylic acid or phosphine acids, Zia the combining

[JP,10-273644,A]

things such as 1,8- ジアザ - bicyclo (5.4.0) undecene -7s and the Zia the combining thing and saline with phenols, the polyvalence carboxylic acid or phosphine acids, triphenylphosphine, phosphine, phenols such as 2,4,6- tris aminomethyl phenol such as tetraphenylphosphonium tetraphenyl borate, amine adduct such as imidazoles, imidazoles and phthalic acid, isophthalic acid, terephthalic acid, trimerit acid, pyro merit acid, a naphthalenedicarboxylic acid, maleic acid, saline with polyvalence carboxylic acid such as oxalate, dicyandiamide are given.

[0024]

For imidazoles, at two - carbonyl glyoxaline, two - phenylimidazole, two - undecyl glyoxaline, two - heptadecyl glyoxaline, two - phenyl -4 - carbonyl glyoxaline, one - benzil -2 - phenylimidazole, one - benzil -2 - carbonyl glyoxaline, one - cyanoethyl -2 - carbonyl glyoxaline, one - cyanoethyl -2 - phenylimidazole, one - cyanoethyl -2 - undecyl glyoxaline, 2,4- diamino -6 (2' - carbonyl glyoxaline (1')) ethyl -s- triazine, 2,4- diamino -6 (2' - undecyl glyoxaline (1')) ethyl -s- triazine, 2,4- diamino -6 (2' - ethyl, 4 - carbonyl glyoxaline (1')) ethyl -s- triazine, 2,4- diamino -6 (2' - carbonyl glyoxaline (1')) ethyl -s- triazine isocyanuric acid appendage, 2:3 of two - carbonyl glyoxaline isocyanuric acid, appendage, two - phenylimidazole isocyanuric acid appendage, 2 - phenyl -3,5- dihydroxymethyl glyoxaline,

2 - phenyl -4 - hydroxymethyl -5 - carbonyl glyoxaline, 1 - cyanoethyl -2- phenyl- 3,5- dicyano ethoxymethyl glyoxaline are put up.

[0025]

For example, appendage, two - phenylimidazole isocyanuric acid appendage, imidazoles and phthalic acid, isophthalic acid, terephthalic acid, trimerit acid, pyro merit acid, a naphthalenedicarboxylic acid, maleic acid, saline with polyvalence carboxylic acid such as oxalate, amine adduct are given for a preferred person among these hardening accelerator at 2,4- diamino -6 (2' - carbonyl glyoxaline (1')) ethyl -s- triazine isocyanuric acid additions, 2:3 of two - carbonyl glyoxaline isocyanuric acid. Preferably 0.5-20 part by weight is 1-15 part by weight as against 100 epoxide resin part by weight, and preferably addition quantity of hardening accelerator is 2-10 part by weight.

[0026]

As for the these hardening accelerator, merits such as improvement (extension of pot life length of time) of working properties have one used in a form of latency hardening accelerator, preferred. Latency hardening accelerator dissolves by means of being heated with a solid at room temperature, hardening accelerator (for example, imidazoles) of the solid dispersion pattern which is hard to be dissolved in microcapsule mold curing accelerator and solvent and the epoxide resin which, for example, did these hardening accelerator agent in microcapsule with a thing having character responded as hardening accelerator for the first time, amine adduct are given.

[0027]

Average particle diameter of latency hardening accelerator of solid dispersion type is the measurement of laser method, and preferably lower than $4\mu\text{m}$ depend, and preferably, among these hardening accelerator, less than $6\mu\text{m}$ are lower than $3\mu\text{m}$ dimension. When average particle

[JP,10-273644,A]

diameter uses big latency hardening accelerator than $6\mu\text{m}$, it is difficult dispenser swabbing, and, in addition, therefore, as for the configuration after swabbing, seal configuration after seal is not uniform not uniformity either. In addition, rough coarseness and minuteness of filler is confirmed by a sealing member after a seal of a liquid crystal sealant using the hardening accelerator that average particle diameter is bigger than $6\mu\text{m}$.

[0028]

As for the liquid crystal sealant of the present invention, hardener (b) comprising novolac resin of less than or equal to 75 degrees Celsius, particle size are essentially based on filler (c) of less than or equal to $10\mu\text{m}$ and hardening accelerator (d) the liquid epoxide resin (a), a flexibility point by ring and ball method (a), constituent, (b), of constituent, preferably lower than 40 degrees Celsius depend, and preferably lower than 50 degrees Celsius are characterized by lower than 30 degrees Celsius, the thing that preferably is at room temperature liquid in measurement of ring and ball method softening point of mixture (fusion). When it is high, a flexibility point does with a liquid liquid crystal sealant using solvent than 50 degrees Celsius, but when, for this case, a top and bottom glass substrate can be affixed so that it is necessary, and a sealant after solvent vaporization becomes solid, and vaporization process of solvent performs without heat to the glass substrate that plying-up of a top and bottom glass substrate in liquid crystal cell manufacture goes up and down, because a liquid crystal sealant cannot be closed at room temperature, it is not possible for manufacture of a liquid crystal cell. When a liquid crystal sealant of the present invention is at room temperature liquid, when the degree of viscosity considers working properties, 200-400 poises (25 degrees Celsius) degree is suitable.

[0029]

Solid epoxide resin more than one kind or two kinds can be added into a liquid crystal sealant of the present invention. For used solid epoxide resin, it is existence in heterocycle such as material and novolac resin doing, xylylene frame component phenol novolac resin, dicyclopentadiene frame component phenol novolac resin, a glycidyl ether apparition of various novolac resin such as fluorene frame component phenol novolac resin, alicycle formula epoxide resin having aliphatic frames such as cyclohexane, iso Shea null ring, hydantoin ring in various phenol such as bisphenol A, bisphenol F, bisphenol S, 4,4'-biphenyl phenol, 2,2', 6,6 4,4'-tetramethyl -' - biphenyl phenol, 2,2'-methylene - bis (four - carbinyl -6-tert- butylphenol), tris hydroxy phenylmethane, pyrogallol, phenols having a diisopropylidene frame, phenols having fluorene frames such as 1,1- di-4 - hydroxyphenyl fluorene, the polyfunctional epoxy resin which are a glycidyl ether apparition of polyphenol chemical agent such as polybutadiene phenol, phenol, creosol, ethyl phenols, butyl phenols, octyl phenols, bisphenol A, bisphenol F, bisphenol S, naphthols The epoxide resin which made bromination phenols such as heterocyclic epoxide resin to grind, bromination bisphenol A, bromination bisphenol F, bromination bisphenol S, bromination phenol Novolak, bromination creosol Novolak glycidyl is given, the use quantity is used in the field which does not affect melting point of a provided sealant, working properties, physical

[JP,10-273644,A]

property. In addition, as for all chlorinity of this solid epoxide resin, less than 1,500ppm are preferable, and preferably less than 1200 are lower than 1000. That is all for all chlorinity 1500, and corrosion of an ITO electrode of a liquid crystal cell becomes remarkable.

[0030]

Coupling agent can be added into a liquid crystal sealant of the present invention. For coupling agent, for example, three - glycidyl Kishi propyl trimethoxysilane, three - glycidyl Kishi propyl carbonyl dimethoxy silane, three - glycidyl Kishi propyl carbonyl dimethoxy silane, two - (3,4-epoxy cyclohexyl) ethyl trimethoxysilane,

Silane system coupling agent agent such as N- phenyl - γ - aminopropyltrimethoxysilane, three N- (two - aminoethyl) - aminopropyl carbonyl dimethoxy silane, three N- (two - aminoethyl) - aminopropyl carbonyl trimethoxysilane, three - aminopropyl triethoxysilane, three - mercapto propyl trimethoxysilane, vinyl trimethoxysilane, three N- (two - (vinylbenzyl amino) ethyl) - aminopropyltrimethoxysilane hydrochloride, three - meta chestnut Loki Cipro pill trimethoxysilane, three - chloropropyl carbonyl dimethoxy silane, three - chloropropyl trimethoxysilane,

Diisopropyl (N- ethylamino ethylamino) チタネート, イソプロピルトリイソステアロイルチタネート, Chita aluminum (ジオクチルピロフオスフェート) Titanium system coupling agent such as Oki ti acetate, tetraisopropyl di (dioctyl Foss fighting spirit) チタネート, neo-alkoxy bird (p -N- (β - aminoethyl) aminophenyl) チタネート,

Zr - acetylacetonate, Zr - methacrylate, Zr - propionate, neo-alkoxy zirconates, neo-alkoxy tris neo decanoyl zirconates, neo-alkoxy tris (dodecanoyl) ベンゼンスルフォニルジルコネート, neo alkoxy tris (ethylene diamino ethyl) zirconates,

Neo-alkoxy tris (m - aminophenyl) zirconates, ammonium Zr carbonate, Al - acetylacetonate, Al - methacrylate, Zr such as Al - propionate or aluminate coupling agent is given, but preferably it is silicon system coupling agent, and preferably it is aminosilane system coupling agent. 耐湿信頼性 be superior by using coupling agent, and the liquid crystal sealant that falls of adhesive strength after moisture uptake are had little is provided.

[0031]

A liquid crystal sealant of the present invention may add solvent to improve working properties to make degree of viscosity low degree of viscosity. For example, for the solvent which can be used, alcohols solvent, ethers solvent, acetate system solvent are put up, independent, or, as for these, higher than one kind or two kinds are mixed, and it can be used in arbitrary ratio.

[0032]

For example, for alcohols solvent, alkoxy alcohols such as ethanol, alkyl alcohols such as isopropanol, three - carbonyl -3 - methoxy butanol, three - carbonyl -3 - ethoxy butanol, three - carbonyl -3-n- propoxy butanol, three - carbonyl -3 - isopropoxy butanol, three - carbonyl -3-n- butoxy ti butanol, three - carbonyl -3 - isobutoxy ti butanol, three - carbonyl -3-sec-butoxy butanol, three - carbonyl -3-tert- butoxy Shibuta Nord are given.

[0033]

[JP,10-273644,A]

For example, for ethers solvent, 1 value alcohol ethers solvent, alkylene glycols mono alkyl ethers solvent, alkylene glycols dialkyl ethers solvent, dialkylene glycols alkyl ethers solvent, trialkylene glycols alkyl ethers solvent are put up.

[0034]

For example, for 1 value alcohol ethers solvent, three - carbiny 3 - methoxy butanol methyl ether, three - carbiny 3 - ethoxy butanol ethyl ether, three - carbiny 3-n- butoxy Shibuta Nord ethyl ether, three - carbiny 3 - isobutoxy Shibuta Nord propyl ether, three - carbiny 3-sec- butoxy butanol - isopropyl ether, three - carbiny 3-tert- butoxy butanol -n- butyl ether are given.

[0035]

For example, for alkylene glycols mono alkyl ethers solvent, propylene glycol monomethyl ether, propylene glycol thing ethyl ether, propylene glycol thing propyl ether, propylene glycol thing isopropyl ether, propylene glycol thing -n- butyl ether, propylene glycol thing iso butyl ether, propylene glycol thing -sec- butyl ether, propylene glycol thing -tert- butyl ether, ethylene glycol monomethyl ether, ethylene glycol monoethyl ether, ethylene glycol thing propyl ether, ethylene glycol thing isopropyl ether, ethylene glycol thing -n- butyl ether, ethylene glycol monoisobutyl ether, ethylene glycol thing -sec- butyl ether, ethylene glycol thing -tert- butyl ether are given.

[0036]

For example, for alkylene glycols dialkyl ethers solvent, propylene glycol dimethylether, propylene glycol diethyl ether, propylene glycol dipropyl ether, propylene glycol diisopropyl ether, propylene glycol di-n- butyl ether, propylene glycol diisobutyl ether, propylene glycol di-sec- butyl ether, propylene glycol di-tert- butyl ether, ethylene glycol dimethylether, ethylene glycol diethyl ether, ethylene glycol dipropyl ether, ethylene glycol diisopropyl ether, ethylene glycol di-n- butyl ether, ethylene glycol diisobutyl ether, ethylene glycol di-sec- butyl ether, ethylene glycol di-tert- butyl ether are given.

[0037]

For example, for dialkylene glycols alkyl ethers solvent, dipropylene glycol methyl ether, dipropylene glycol ethyl ether, dipropylene glycol dipropyl ether, dipropylene glycol diisopropyl ether, dipropylene glycol di-n- butyl ether, dipropylene glycol diisobutyl ether, dipropylene glycol di-sec- butyl ether, dipropylene glycol di-tert- butyl ether, diethylene glycol dimethyl ether (jig lime), diethylene glycol diethyl ether, diethylene glycol dipropyl ether, diethylene glycol diisopropyl ether, diethylene glycol di-n- butyl ether, diethylene glycol diisobutyl ether, diethylene glycol di-sec- butyl ether, diethylene glycol di-tert- butyl ether are given.

[0038]

For example, for trialkylene glycols alkyl ethers solvent, alkylene glycols dialkyl ether such as tripropylene glycol dimethylether, tripropylene glycol diethyl ether, tridipropylene glycol dipropyl ether, tripropylene glycol diisopropyl ether, tripropylene glycol di-n- butyl ether, tripropylene glycol diisobutyl ether, tripropylene glycol di-sec- butyl ether, tripropylene

[JP,10-273644,A]

glycol di-tert-butyl ether, triethylene glycol dimethyl ether, triethylene glycol diethyl ether, triethylene glycol dipropyl ether, triethylene glycol diisopropyl ether, triethylene glycol α -n-butyl ether, triethylene glycol diisobutyl ether, triethylene glycol di-sec-butyl ether, triethylene glycol di-tert-butyl ether is given.

[0039]

For example, as acetate system solvent, it is ethylene glycol monomethyl ether acetate, ethylene glycol monoethyl ether acetate, ethylene glycol thio propyl ether acetate, ethylene glycol thio isopropyl ether acetate, ethylene glycol thio -n-butyl ether acetate, ethylene glycol thio -sec-butyl ether acetate, ethylene glycol monoisobutyl ether acetate, ethylene glycol thio -tert-butyl ether acetate, propylene glycol monomethyl ether acetate, propylene glycol thio ethyl ether acetate, propylene glycol thio isopropyl ether acetate, propylene glycol thio propyl ether acetate, propylene glycol thio -n-butyl ether acetate, propylene glycol thio -sec-butyl ether acetate, propylene glycol thio isobutyl ether acetate, propylene glycol thio -tert-butyl ether acetate, three - carbonyl -3 - methoxybutyl acetate, three - carbonyl -3 - ethoxy butyl acetate, three - carbonyl -3 - propoxy butyl acetate Solvent such as three - carbonyl -3 - isopropoxy butyl acetate, three - carbonyl -3-n-butoxy ethyl acetate, three - carbonyl -3 - isobutoxy ti butyl acetate, three - carbonyl -3-sec-butoxy ti butyl acetate, alkylene glycols mono alkyl ether acetate, ethylene glycol diacetate such as three - carbonyl -3-tert-butoxy ti butyl acetate, diethylene glycol diacetate, triethylene glycol diacetate, propylene glycol diacetate, dipropylene glycol diacetate, tripropylene glycol diacetate, butyl acetate is given.

[0040]

Though, for example, 200-400 poises (25 degrees Celsius) are similar, and the degree of viscosity that quantity of use of solvent can apply a liquid crystal sealant by a dispenser or methods such as screen process decorating adjusts, the arbitrary quantity that it is necessary can be used, non-volatile component 70 of the whole liquid crystal sealant usually uses so that preferably it is in 85-95 % by weight more than % by weight.

[0041]

The epoxide resin, novolac resin add solvent in a liquid crystal sealant of the present invention if necessary, it is dissolved by a heat mixture churn, even more particularly, filler, hardening accelerator add specified quantity such as coupling agent, antifoamer, leveling agent if necessary, it can be produced by, for example, being mixed by ball mill, sand mill, three roll.

[0042]

Opposed, and a liquid crystal cell of the present invention places the a pair of basal plate which formed a predetermined electrode to a glass substrate at predetermined space, circumference is sealed with a liquid crystal sealant of the present invention, liquid crystal was sealed in the clearance. Of a pair of basal plate, for example, for the formula to a liquid crystal sealant of the present invention with spacers (gap control rod material) such as glass fiber after addition, after one, having applied the liquid crystal sealant with a dispenser, for example, solvent is vaporized in heat for 100 degrees Celsius 10 minutes, gap soup stock is performed in plying-up,

[JP,10-273644,A]

press with a top and bottom glass substrate in an occasion, it can be got by stiffening at 160-180 degrees Celsius for one or two hours. In this way a liquid crystal cell of the provided present invention was adherent and was superior in resistance to moist heat. For example, glass fiber, glass bead are nominated for a spacer. The diameter is different depending on purpose, but preferably 2-10 μm are usually 4-7 μm . As for the quantity of the use, 0.1-4 part by weight is preferable for 100 liquid crystal sealant part by weight of the present invention except solvent, and preferably 0.5-2 part by weight is 0.9-1.5 part by weight dimension more.

* NOTICES *

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

EXAMPLE

[Example] An example is raised to below and this invention is explained to it in more detail.

[0044] Weight per epoxy equivalent makes propylene glycol monoethyl ether acetate 40g of a solvent carry out the heating dissolution of 100g (RE-310S, 500 ppm of all chlorinity, Nippon Kayaku make) of the liquefied bisphenol A mold epoxy resins of 185, and the 54g (PN-152, Nippon Kayaku make) of the phenol novolak resin whose softening temperature is 50 degrees C as a curing agent as example 1 epoxy resin. this resin solution — as a bulking agent, particle size carried out N-phenyl-gamma-aminopropyl trimethoxysilane 20g by 3 micrometers or less (mean particle diameter of 1.5 micrometers or less) silica 32g, particle size carried out mixed distribution with 3 rolls as 0.5 micrometers or less (mean particle diameter of 0.5 micrometers or less) alumina 83g, and a coupling agent, mean particle diameter added 3 micrometers or less 2 MAOK-PW(Shikoku formation make) 5g as a hardening accelerator, and the liquid crystal sealing compound of this invention was obtained. The mixture of this epoxy resin and phenol novolak resin was liquefied at 25 degrees C, and viscosity was 10000poise (25 degrees C).

[0045] 7-micrometer glass fiber 1g is added to 100g of glass substrate lamination gap formation test profit **** liquid crystal sealing compounds as a spacer, and mixed churning is performed to them. This liquid crystal sealing compound is applied with a dispenser on a 50mmx50mm glass substrate, and after volatilizing a solvent, the glass substrate of the same size is covered over that glass substrate for superposition and a load at 25 degrees C with hot plate heating. It checks whether the liquid crystal sealing compound was crushed at this time, and the vertical glass substrate has stuck in it (superposition test of a glass substrate). Then, it crushes on a 140-degree C hot plate, applying a load, and checks [whether the liquid crystal sealing compound was crushed to the thickness of a 7-micrometer spacer and] under a microscope (gap formation test of a glass substrate). The result was shown in Table 2.

[0046] 7-micrometer glass fiber 1g is added to 100g of moisture-proof bond strength test profit **** liquid crystal sealing compounds as a spacer, and mixed churning is performed to them. After having applied this liquid crystal sealing compound with the dispenser on the 50mmx50mm glass substrate, and hot plate heating having performed solvent volatilization and hardening the 2mmx2mm piece of glass at 180 degrees C of lamination on that liquid crystal sealing compound for 1 hour, the pre shear cooker test was performed on the conditions of 121 degrees C, two atmospheric pressures, and 100% of humidity, and shear bond strength was measured. The result was shown in Table 2.

[0047] It blended according to the formula of examples 2-5, the example 1 of a comparison, and two table 1, this invention or the liquid crystal sealing compound for a comparison was obtained like the example 1, and it evaluated similarly. The evaluation result was shown in Table 2. As Table 2 shows, it turns out that examples 2-5 are excellent in ordinary temperature lamination nature and moisture resistance.

[0048]

[Table 1]

Table 1 Fruit ** Example The example of a comparison 1 2 3 4 5 1 2 epoxy resins A (liquefied : weight per epoxy equivalent 185) 100 85 100 100 100 - 100 B (the shape of a solid-state: weight per epoxy equivalent 480) - 15 - - - 100 - Curing agent A (50 degrees C of softening temperatures) 54 30 54 54 54 - B(80 degrees C of softening temperatures)- 17 - - - 24 - C - - - - - 15 Bulking agent Silica with a particle size of 3 micrometers or less 32 - 32 95 - 32 15 15 An alumina with a particle size of 0.5 micrometers or less 83 83 - 125 83 50 50 hardening accelerator A - - - - 5 - - Amine adduct 8 88 8 - - - 2-ethyl-4-methylimidazole - - - 2 - solvent 40 55 40 40 40 58 50 silane coupling agent 20 20 20 20 20 - - - - - Softening temperature of novolak resin 50 60 50 50 50 80 Softening temperature of the mixture of - epoxy resin and a curing agent Liquid 35 Liquid-liquid Liquid 75 - [0049] Explanation epoxy-resin liquefied epoxy-resin [of a use raw material] A: Bisphenol A mold epoxy resin (RE-310S Nippon Kayaku make)
Solid-state-like epoxy-resin B: Bisphenol A mold epoxy resin (product made from Epicoat 1001 oil-ized shell)
Curing-agent curing agent A: Phenol novolak resin (PN-152: 40% Nippon Kayaku make of dikaryon content)
Curing agent B: Phenol novolak resin (PN-80: 12% Nippon Kayaku make of dikaryon content)
A curing agent C:2, a 4-diamino-6-(2'-methyl imidazolyl (1) ') ethyl-s-triazine isocyanuric acid addition product (2 MAOK-PW Shikoku formation make)
The hardening-accelerator hardening accelerator A:2, a 4-diamino-6-(2'-methyl imidazolyl (1) ') ethyl-s-triazine isocyanuric acid addition product (2 MAOK-PW Shikoku formation make)
amine adduct (3 micrometers or less of mean diameters) Friend cure MY-H Ajinomoto 2-ethyl-4-methylimidazole 2E4MZ Shikoku — formation — make — solvent propylene glycol monoethyl ether acetate silane coupling agent N-

phenyl-gamma-aminopropyl trimethoxysilane (KBM-573 Shin-Etsu Chemical make)

[0050]

[Table 2]

Table 2 Fruit ** Example Ratio ** Example 1 2 3 4 5 1 Superposition of 2 glass substrates O O O O O x Gap
formation of O glass substrate O O O O Bond strength after an O ** O moisture-proof test (kg/cm²)

300 290 312 322 300 240 50 [0051] O :lamination fitness **: although lamination of the glass substrate in ordinary temperature is not made, since a liquid crystal sealing compound fuses with heating, the gap broth at the time of heating is possible.

x: Poor lamination [0052] It turns out that the liquid crystal sealing compound of this invention has the superposition nature in the ordinary temperature of the vertical glass substrate at the time of liquid crystal cell manufacture, and a good gap plasticity, and they are excellent in moisture resistance so that clearly from Table 2.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.*** shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

EFFECT OF THE INVENTION

[Effect of the Invention] Manufacture of the liquid crystal cell which the lamination of the vertical glass substrate at the time of liquid crystal cell manufacture was possible in ordinary temperature, and was excellent in bond strength, humidity-tolerant reliability, and flexibility was attained by using the liquid crystal sealing compound of this invention.

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-273644

(43) 公開日 平成10年(1998)10月13日

(51) IntCl.⁰

識別記号

F I

C 0 9 K 3/10

C 0 9 K 3/10

Z

C 0 8 J 3/20

C F C

C 0 8 J 3/20

C F C A

C F C B

C 0 8 L 61/06

C 0 8 L 61/06

63/00

63/00

B

審査請求 未請求 請求項の数12 F D (全 10 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号

特願平9-92894

(22) 出願日

平成9年(1997)3月28日

(71) 出願人 000004086

日本化薬株式会社

東京都千代田区富士見1丁目11番2号

(71) 出願人 000005108

株式会社日立製作所

東京都千代田区神田駿河台四丁目6番地

(72) 発明者 平野 雅浩

埼玉県上尾市上473-1

(72) 発明者 新本 昭樹

埼玉県与野市鈴谷7-6-2-906

(74) 代理人 弁理士 武 顯次郎

(54) 【発明の名称】 液晶シール剤及び液晶セル

(57) 【要約】

【課題】 液晶セル製造時に上下ガラス基板の貼り合わせが常温で可能で、かつ、接着強度と耐湿信頼性、可撓性に優れた液晶シール剤の開発。

【解決手段】 (a) 液状エポキシ樹脂、(b) 環球法による軟化点が75℃以下のノボラック樹脂からなる硬化剤、(c) 粒径が10μm以下の充填剤、及び(d) 硬化促進剤を必須成分とし、(a) 成分と(b) 成分の混合物が液状であるか又は環球法の測定で50℃以下の軟化点を有することを特徴とする液晶シール剤。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (a) 液状エポキシ樹脂、(b) 環球法による軟化点が75℃以下のノボラック樹脂からなる硬化剤、(c) 粒径が10μm以下の充填剤、及び(d) 硬化促進剤を必須成分とし、(a) 成分と(b) 成分の混合物が液状であるか又は環球法の測定で50℃以下の軟化点を有することを特徴とする液晶シール剤。

【請求項2】 液状エポキシ樹脂中の全塩素量が1500ppm以下である請求項1の液晶シール剤

【請求項3】 液状エポキシ樹脂がビスフェノールA型液状エポキシ樹脂及び／又はビスフェノールF型液状エポキシ樹脂である請求項1又は2の液晶シール剤

【請求項4】 硬化剤が二核体を20～80重量%含むノボラック樹脂からなる硬化剤である請求項1乃至3のいずれか一項の液晶シール剤

【請求項5】 充填剤の平均粒径が2μm以下である請求項1乃至4のいずれか一項の液晶シール剤

【請求項6】 充填剤の含有量が全液晶シール剤中の5～30体積%である請求項1乃至5のいずれか一項の液晶シール剤

【請求項7】 充填剤がアルミナ及び／又はシリカである請求項1乃至6のいずれか一項の液晶シール剤

【請求項8】 硬化促進剤が潜在性硬化促進剤である請求項1乃至7のいずれか一項の液晶シール剤

【請求項9】 潜在性硬化促進剤が固体分散型のイミダゾール類で、かつその平均粒径が6μm以下である請求項8の液晶シール剤

【請求項10】 潜在性硬化促進剤がアミンアダクトで、かつその平均粒径が6μm以下である請求項8の液晶シール剤

【請求項11】 カップリング剤を含有していることを特徴とする請求項1乃至10のいずれか一項の液晶シール剤

【請求項12】 カップリング剤がアミノシラン系カップリング剤である請求項11の液晶シール剤

【請求項13】 請求項1乃至12のいずれか一項記載の液晶シール剤でシールされた液晶セル

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、液晶シール剤及びそれを用いた液晶セルに関する。

【0002】

【従来の技術】 液晶セルを作成するに当たっては、液晶シール剤をディスペンサー、或いはスクリーン印刷等の方法よりガラス基板に塗布後、通常、加熱または加熱無しでレベリングを行った後に、上下ガラス基板をアライメントマークを用いて高精度に貼り合わせて、シール剤をプレスするというプロセスで上下ガラス基板の貼り合わせを行っている。ここで使用する液晶シール剤には、現在、主として熱硬化型エポキシ樹脂が使用されている

が、エポキシ樹脂の硬化剤として、アミン類、イミダゾール類、ヒドラジッド類を使用した液晶シール剤は、接着性、耐湿信頼性に劣るという問題点を有している。この問題点を解決する方法として特公昭59-24403号ではフェノールノボラック樹脂をエポキシ樹脂の硬化剤とし、溶剤を添加して塗布作業のできる液状にした液晶シール剤が耐湿性に優れることを示している。

【0003】 しかし、この液晶シール剤は、3核体以上のフェノールノボラック樹脂を使用しており、この液晶シール剤を使用して上下ガラス基板の貼り合わせを行う場合、該フェノールノボラック樹脂は軟化点が80℃以上の固体で、脱溶剤する過程で、通常ではシール剤の樹脂成分が固化するため、この上下ガラス基板を加熱する事によりシール剤を加熱溶解して貼り合わせを行わなくてはならなかった。又、近年このガラス基板はますます大型化してきており、加熱しながら貼り合わせた場合、上下のガラス基板の温度差及びガラス基板の場所による温度差による熱膨張の違いで、高精度に上下のガラス基板を貼り合わせることが困難となってきた。この問題を解決する方法として常温でガラス基板を貼り合わせる方法が考えられているが、フェノールノボラック樹脂を硬化剤とする液晶シール剤で常温で貼り合わせ可能なシール剤は未だ知られていない。

【0004】 更に、最近の液晶セルは、大きなガラス基板に多数の電極を形成後、上下基板を貼り合わせて組み立てた後に、1個1個の液晶セルに分断するマルチ加工プロセスをとっているが、その加工枚数も従来の1枚取りから2枚取り、4枚取り、6枚取り、9枚取りへとガラス基板自体もますます大型化している。更に、近年液晶セル自体もますます大型化してきているため、マルチ加工プロセス時にシール部にかかる応力は従来に比し格段に大きくなってきている。そのため、シール部に強い力がかかった場合、シール部の剥離が生じるという問題がでてきた。これには接着性、可撓性に優れるシール剤が求められるが、従来のアミン類、イミダゾール類、ヒドラジッド類を硬化剤としたシール剤は接着性に劣り、3核体以上のフェノールノボラック樹脂を硬化剤としたシール剤は、硬くて脆いという欠点を有するため、ガラス基板、液晶セルの大型化に対応できなくなっている。また、液晶セルの大型化に伴ってシール線長が長くなってきていることから更に耐湿信頼性に優れる、そして、シールの線幅の狭小化からガラス基板との密着性に優れ且つ可撓性のあるシール剤が求められてきている。更に、液晶シール剤の作業性についても、粘度の増粘の少ない、ポットライフの長いシール剤が求められてきている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、液晶セル製造時に上下ガラス基板の貼り合わせが常温で可能で、かつ、接着強度と耐湿信頼性、可撓性に優れた液晶シール

剤を提供するものである。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者らは前記した課題を解決すべく鋭意研究を重ねた結果、本発明を完成させたものである。即ち本発明は、

(1) (a) 液状エポキシ樹脂、(b) 環球法による軟化点が75℃以下のノボラック樹脂からなる硬化剤、

(c) 粒径が10μm以下の充填剤、及び(d) 硬化促進剤を必須成分とし、(a) 成分と(b) 成分の混合物が液状であるか又は環球法の測定で50℃以下の軟化点を有することを特徴とする液晶シール剤

(2) (1) の液状エポキシ樹脂の全塩素量が1500ppm以下である(1) の液晶シール剤

(3) (1) の液状エポキシ樹脂がビスフェノールA型液状エポキシ樹脂及び/又はビスフェノールF型液状エポキシ樹脂である(1) 又は(2) の液晶シール剤

(4) 硬化剤が20~80重量%の二核体を含むノボラック樹脂からなる硬化剤である(1) 乃至(3) の液晶シール剤

(5) (1) の充填剤の平均粒径が2μm以下である

(1) 乃至(4) の液晶シール剤

(6) (1) の充填剤の含有量が全液晶シール剤中の5~30体積%である(1) 乃至(5) の液晶シール剤

(7) (1) の充填剤がアルミナ及び/又はシリカである(1) 乃至(6) の液晶シール剤

【0007】(8) (1) の硬化促進剤が潜在性硬化促進剤である(1) 乃至(7) の液晶シール剤

(9) (8) の潜在性硬化促進剤が固体分散型のイミダゾール類で、かつその平均粒径が6μm以下である

(8) の液晶シール剤

(10) (8) の潜在性硬化促進剤がアミンアダクトで、かつその平均粒径が6μm以下である(8) の液晶シール剤

(11) カップリング剤を含有していることを特徴とする(1) 乃至(10) の液晶シール剤

(12) (11) のカップリング剤がアミノシラン系カップリング剤である(11) の液晶シール剤

(13) (1) 乃至(12) 記載の液晶シール剤でシールされた液晶セル

を提供する。

【0008】

【発明の実施の形態】本発明の液晶シール剤は、(a) 液状エポキシ樹脂、(b) 環球法による軟化点が75℃以下のノボラック樹脂からなる硬化剤、(c) 粒径が10μm以下の充填剤、及び(d) 硬化促進剤を必須成分とする。

【0009】本発明で用いられる液状エポキシ樹脂

(a) としては特に限定されるものではなく、例えばビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、N, N-ジグリシジル-*o*-トルイジン、

N, N-ジグリシジルアニリン、フェニルグリシジルエーテル、レゾルシノールジグリシジルエーテル、1, 6-ヘキサジオールジグリシジルエーテル、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテル、ポリプロピレングリコールジグリシジルエーテル、(3, 4-3', 4' エポキシシクロ) ヘキシルメチルヘキサンカルボキシレート、ヘキサヒドロ無水フタル酸ジグリシジルエステル等の一般に製造、販売されているエポキシ樹脂が挙げられるが、好ましくはビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、N, N-ジグリシジル-*o*-トルイジン、N, N-ジグリシジルアニリン、(3, 4-3', 4' エポキシシクロ) ヘキシルメチルヘキサンカルボキシレート、ヘキサヒドロ無水フタル酸ジグリシジルエステルであり、更に好ましくはビスフェノールA型エポキシ樹脂及び/又はビスフェノールF型エポキシ樹脂である。これらの液状エポキシ樹脂は、2種以上を混合して用いても良い。これらの液状エポキシ樹脂は、常温で液状であるため、液晶セル製造時の上下ガラス基板の貼り合わせ時の液晶シール剤の樹脂粘度が低く、常温での貼り合わせが可能となり、且つギャップ形成が容易となる。

【0010】本発明で使用する液状エポキシ樹脂のエポキシ等量は230以下、好ましくは210以下、更に好ましくは190以下である。230以上では硬化剤との反応性が劣り、作業性も問題が出て来る。又、本発明に使用する液状エポキシ樹脂の全塩素量は1500ppm以下、好ましくは1200以下、更に好ましくは1000以下である。全塩素量が1500以上では液晶セルのITO電極の腐食が著しくなる。尚、エポキシ等量はJIS K7236により、又全塩素量は加水分解法により測定される(以下同じ)。

【0011】本発明で用いられる硬化剤(b)としては、環球法による軟化点が通常75℃以下、好ましくは65℃以下、さらに好ましくは50℃以下のノボラック樹脂であり、各種のフェノール性水酸基を有する化合物を原料とするノボラック樹脂が好ましい。軟化点はJIS K7234に規定される環球法により測定される。

【0012】ノボラック樹脂としては、例えばビスフェノールA、テトラブromビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールS、4, 4'-ビフェニルフェノール、2, 2', 6, 6'-テトラメチル-4, 4'-ビフェニルフェノール、2, 2'-メチレンビス(4-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、トリスヒドロキシフェニルメタン、ピロガロール、ジイソプロピリデン骨格を有するフェノール類、1, 1-ジ-4-ヒドロキシフェニルフルオレン等のフルオレン骨格を有するフェノール類、フェノール化ポリブタジエン等のポリフェノール化合物、フェノール、クレゾール類、エチルフェノール類、ブチルフェノール類、オクチルフェノール類、ビスフェノールA、ブrom化ビスフェノール

ルA、ビスフェノールF、ビスフェノールS、ナフトール類等の各種フェノールを原料とするノボラック樹脂、キシリレン骨格含有フェノールノボラック樹脂、ジシクロペンタジェン骨格含有フェノールノボラック樹脂、フルオレン骨格含有フェノールノボラック樹脂等のフェノール系ノボラック樹脂が挙げられ、好ましくはフェノール、クレゾール類、エチルフェノール類、ブチルフェノール類、オクチルフェノール類、ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールS、ナフトール類等の各種フェノールを原料とするノボラック樹脂、キシリレン骨格含有フェノールノボラック樹脂、ジシクロペンタジェン骨格含有フェノールノボラック樹脂、フルオレン骨格含有フェノールノボラック樹脂等の各種ノボラック樹脂であり、更に好ましくはフェノール、クレゾール類、オクチルフェノール、ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールS、ナフトール類等の各種フェノール類を原料とするノボラック樹脂等の各種ノボラック樹脂であり、特に好ましくはフェノールを原料とするフェノールノボラック樹脂、クレゾール類を原料とする

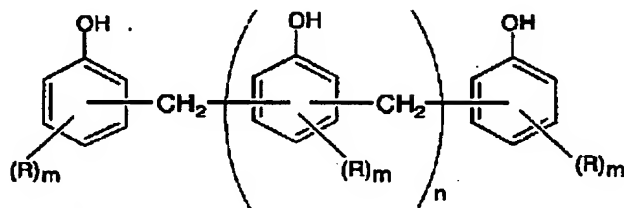
クレゾールノボラック樹脂である。

【0013】これらのノボラック樹脂は単独で又は2種以上を混合して使用される。又、本発明で用いられるノボラック樹脂の使用量は、シール剤中のエポキシ樹脂のエポキシ等量に対して、ノボラック樹脂中の水酸基の等量として0.6～1.4化学当量、好ましくは0.9～1.1化学当量である。又、ノボラック樹脂は、その製造工程から、通常分子中に2個のフェノール性水酸基を有する2核体と分子中に3個以上のフェノール性水酸基を有するものの混合物として得られる。本発明で使用される好ましいフェノール系ノボラック樹脂は、2核体の含有量が20～80重量%、好ましくは25～70重量%、より好ましくは30～50重量%のものである。

【0014】本発明で用いられる好ましいノボラック樹脂はモノフェノール類を原料とするノボラックで、下記一般式

【0015】

【化1】



【0016】(式中Rは、水素、低級アルキル、低級アルコキシまたはハロゲンを示し、mは1～3の整数を示しmが2または3の時Rは異なった種類であっても良い。nは0又は正の整数を示す。)で表されるものである。

【0017】上記式において、低級アルキルとしては、例えばメチル、エチル、n-プロピル、イソプロピル、n-ブチル、イソブチル、t-ブチル等のC1～C4のアルキルが、低級アルコキシとしては、例えばメトキシ、エトキシ、n-プロポキシ、イソプロポキシ、n-ブトキシ、イソブトキシ、t-ブトキシ等のC1～C4のアルコキシが、ハロゲンとしては、例えば臭素等があげられる。nにおける正の整数は1～10が好ましい。

【0018】本発明で使用するフェノール系ノボラック樹脂からなる硬化剤は上記式の化合物において、n=1以上である成分は軟化点が高いので、n=0である成分が存在している方が好ましく、その存在量は、ノボラック樹脂中通常20～80重量%、好ましくは25～70重量%、より好ましくは30～50重量%程度である(残りはn=1以上である成分)。

【0019】上記フェノール系ノボラック樹脂と液状エポキシ樹脂との混合物は常温で液状であるか又は環球法の測定で50℃以下の軟化点を有するものであることが

好ましい。又、本発明で使用するフェノール系ノボラック樹脂からなる硬化剤は、好ましくはエポキシ当量が230以下の液状エポキシ樹脂との組み合わせにおいて、ガラス基板との接着性と耐湿信頼性が優れている。フェノール系ノボラック樹脂のエポキシ樹脂との反応において、2核体(例えば上記式においてn=0の化合物)のフェノールノボラック樹脂は、3核体以上(例えば上記式においてn=1の化合物)のフェノールノボラック硬化剤の硬化による3次元架橋構造に対して、線形に架橋するために、剛直な構造に可撓性が得るために、ガラス基板との接着性が向上している。更に、本発明で用いられるフェノールノボラック樹脂は軟化点が75℃以下と低いために、液晶セル製造時の上下ガラス基板貼り合わせプロセス時の液晶シール剤の樹脂粘度が低いものとなり、貼り合わせ、ギャップ形成が容易になる。

【0020】本発明で使用する充填剤(c)としては、熔融シリカ、結晶シリカ、シリコンカーバイド、窒化珪素、窒化ホウ素、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、硫酸バリウム、硫酸カルシウム、マイカ、タルク、クレー、アルミナ、酸化マグネシウム、酸化ジルコニウム、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、珪酸カルシウム、珪酸アルミニウム、珪酸リチウムアルミニウム、珪酸ジルコニウム、チタン酸バリウム、硝子繊維、炭素繊維、二硫化モリブデン、アスベスト等が挙げられ、好

ましくは溶融シリカ、結晶シリカ、窒化珪素、窒化ホウ素、炭酸カルシウム、硫酸バリウム、硫酸カルシウム、マイカ、タルク、クレー、アルミナ、水酸化アルミニウム、珪酸カルシウム、珪酸アルミニウムであり、更に好ましくは溶融シリカ、結晶シリカ、アルミナである。これら充填剤は2種以上を混合して用いても良く、特に好ましくはシリカとアルミナを併用した場合である。

【0021】本発明で用いられる充填剤の最大粒径は、レーザー法の測定で $10\mu\text{m}$ 以下、好ましくは $6\mu\text{m}$ 以下、更に好ましくは $4\mu\text{m}$ 以下であり、特に好ましくは $4\mu\text{m}$ 以下でその平均粒径が $2\mu\text{m}$ 以下のものである。 $10\mu\text{m}$ より充填剤の粒径が大きいと、液晶セル製造時の上下ガラス基板の貼り合わせ後のギャップ形成がうまくできない。このような充填剤のシリカは、例えば、溶融シリカ又は結晶シリカを破碎し、分級することによって製造される。アルミナは、例えば、水酸化アルミニウムを焼成してできたアルミナ又は無水塩化アルミニウムの火焰加水分解によってできたアルミナ又はアンモニウム明ばんを焼成して得られたアルミナを粉碎、分級して製造される。

【0022】本発明で使用される充填剤の液晶シール剤中の含有量は、溶剤を除いた液晶シール剤中5～30体積%、より好ましくは15～25体積%である。充填剤の含有量が5体積%より低い場合、充填剤量が少ないため低粘度になり、液晶シール剤塗布後にガラス基板上でだれ、はじきが起り易くなり、シール形状が乱れてしまうおそれがある。又、充填剤の含有量が30体積%より多い場合、充填剤含有量が多すぎるため、つぶれにくく液晶セルのギャップ形成ができなくなってしまう。

【0023】本発明に用いられる硬化促進剤(d)としては、例えばイミダゾール類、イミダゾール類とフタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、トリメリット酸、ピロメリット酸、ナフタレンジカルボン酸、マレイン酸、蔞酸等の多価カルボン酸との塩類、ジシアングリアミド等のアミド類及び該アミド類とフェノール類、前記多価カルボン酸類、又はフォスフィン酸類との塩類、1,8-ジアザ-ビスクロ(5,4,0)ウンデセン-7等のジアザ化合物及び該ジアザ化合物とフェノール類、前記多価カルボン酸類、又はフォスフィン酸類との塩類、トリフェニルホスフィン、テトラフェニルホスホニウムテトラフェニルボレート等のホスフィン類、2,4,6-トリシアミノメチルフェノール等のフェノール類、アミンアダクト等があげられる。

【0024】イミダゾール類としては、2-メチルイミダゾール、2-フェニルイミダゾール、2-ウンデシルイミダゾール、2-ヘプタデシルイミダゾール、2-フェニル-4-メチルイミダゾール、1-ベンジル-2-フェニルイミダゾール、1-ベンジル-2-メチルイミダゾール、1-シアノエチル-2-メチルイミダゾール、1-シアノエチル-2-フェニルイミダゾール、1

-シアノエチル-2-ウンデシルイミダゾール、2,4-ジアミノ-6(2'-メチルイミダゾール(1'))エチル-s-トリアジン、2,4-ジアミノ-6(2'-ウンデシルイミダゾール(1'))エチル-s-トリアジン、2,4-ジアミノ-6(2'-エチル,4-メチルイミダゾール(1'))エチル-s-トリアジン、2,4-ジアミノ-6(2'-メチルイミダゾール(1'))エチル-s-トリアジン・イソシアヌル酸付加物、2-メチルイミダゾールイソシアヌル酸の2:3付加物、2-フェニルイミダゾールイソシアヌル酸付加物、2-フェニル-3,5-ジヒドロキシメチルイミダゾール、2-フェニル-4-ヒドロキシメチル-5-メチルイミダゾール、1-シアノエチル-2-フェニル-3,5-ジシアノエトキシメチルイミダゾール等があげられる。

【0025】これら硬化促進剤のうち好ましいものとしては、例えば2,4-ジアミノ-6(2'-メチルイミダゾール(1'))エチル-s-トリアジン・イソシアヌル酸付加物、2-メチルイミダゾールイソシアヌル酸の2:3付加物、2-フェニルイミダゾールイソシアヌル酸付加物、イミダゾール類とフタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、トリメリット酸、ピロメリット酸、ナフタレンジカルボン酸、マレイン酸、蔞酸等の多価カルボン酸との塩類、アミンアダクト等があげられる。硬化促進剤の添加量は、エポキシ樹脂100重量部に対して0.5～20重量部好ましくは1～15重量部であり、更に好ましくは、2～10重量部である。

【0026】これら硬化促進剤は、潜在性硬化促進剤の形式で使った方が、作業性の向上(ポットライフ時間の延長)等のメリットがあり、好ましい。潜在性硬化促進剤は、室温では固体で、加熱されることによって溶解し、初めて硬化促進剤として反応するという性質を有するもので、例えばこれら硬化促進剤をマイクロカプセルにしたマイクロカプセル型硬化促進剤や溶剤やエポキシ樹脂に溶解しにくい固体分散型の硬化促進剤(例えばイミダゾール類)、アミンアダクト等が挙げられる。

【0027】これら硬化促進剤のうち、固体分散型の潜在性硬化促進剤の平均粒径はレーザー法の測定で $6\mu\text{m}$ 以下、好ましくは $4\mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $3\mu\text{m}$ 以下程度である。平均粒径が $6\mu\text{m}$ より大きい潜在性硬化促進剤を使用すると、ディスペンサー塗布が難しく、また、塗布後の形状も均一でなく、そのため、シール後のシール形状も均一でなくなってしまう。また、平均粒径が $6\mu\text{m}$ より大きい硬化促進剤を使用した液晶シール剤のシール後のシール部に充填剤の荒い粗密が確認される。

【0028】本発明の液晶シール剤は、上記の液状エポキシ樹脂(a)、環球法による軟化点が 75°C 以下のノボラック樹脂からなる硬化剤(b)、粒径が $10\mu\text{m}$ 以下の充填剤(c)、及び硬化促進剤(d)を必須成分と

し、(a)成分と(b)成分の(熔融)混合物の軟化点が環球法の測定で50℃以下、好ましくは40℃以下、より好ましくは30℃以下、更に好ましくは常温で液状であることを特徴とする。軟化点が50℃より高い場合には、溶剤を使用して液状の液晶シール剤とするが、この場合、溶剤の蒸発工程が必要であり、更に溶剤揮発後のシール剤が固形となり、液晶セル製造時の上下ガラス基板の貼り合わせは、上下ガラス基板への加熱無しで行うために、上下ガラス基板を貼り合わせる時に常温では液晶シール剤がつぶれないので、液晶セルの製造ができない。本発明の液晶シール剤が常温で液状である場合、その粘度は作業性を考慮すると200~400ポイズ(25℃)程度が適当である。

【0029】本発明の液晶シール剤には、1種又は2種以上の固形エポキシ樹脂を加えることが出来る。用いられる固形エポキシ樹脂としては、ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールS、4,4'-ビスフェニルフェノール、2,2',6,6'-テトラメチル-4,4'-ビスフェニルフェノール、2,2'-メチレン-ビス(4-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、トリスヒドロキシフェニルメタン、ピロガロール、ジイソプロピリデン骨格を有するフェノール類、1,1-ジ-4-ヒドロキシフェニルフルオレン等のフルオレン骨格を有するフェノール類、フェノール化ポリブタジエン等のポリフェノール化合物のグリシジルエーテル化物である多官能エポキシ樹脂、フェノール、クレゾール類、エチルフェノール類、ブチルフェノール類、オクチルフェノール類、ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールS、ナフトール類等の各種フェノールを原料とするノボラック樹脂、キシリレン骨格含有フェノールノボラック樹脂、ジシクロペンタジエン骨格含有フェノールノボラック樹脂、フルオレン骨格含有フェノールノボラック樹脂等の各種ノボラック樹脂のグリシジルエーテル化物、シクロヘキサン等の脂肪族骨格を有する脂環式エポキシ樹脂、イソシアヌル環、ヒダントイン環等の複素環を有する複素環式エポキシ樹脂、ブロム化ビスフェノールA、ブロム化ビスフェノールF、ブロム化ビスフェノールS、ブロム化フェノールノボラック、ブロム化クレゾールノボラック等のブロム化フェノール類をグリシジル化したエポキシ樹脂が挙げられ、その使用量は得られたシール剤の融点、作業性、物性に影響を与えない範囲で用いられる。又、この固形エポキシ樹脂の全塩素量は1500ppm以下、好ましくは1200以下、更に好ましくは1000以下である。全塩素量が1500以上では液晶セルのITO電極の腐食が著しくなる。

【0030】本発明の液晶シール剤には、カップリング剤を加えることが出来る。カップリング剤としては、例えば3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、3-

グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、N-フェニル-γ-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-(2-アミノエチル)3-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N-(2-アミノエチル)3-アミノプロピルメチルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、N-(2-(ビニルベンジルアミノ)エチル)3-アミノプロピルトリメトキシシラン塩酸塩、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-クロロプロピルメチルジメトキシシラン、3-クロロプロピルトリメトキシシラン等のシラン系カップリング剤、イソプロピル(N-エチルアミノエチルアミノ)チタネート、イソプロピルトリイソステアロイルチタネート、チタニウムジ(ジオクチルピロフォスフェート)オキシアセテート、テトライソプロピルジ(ジオクチルフォスファイト)チタネート、ネオアルコキシトリ(p-N-(β-アミノエチル)アミノフェニル)チタネート等のチタン系カップリング剤、Zr-アセチルアセトネート、Zr-メタクリレート、Zr-プロピオネート、ネオアルコキシジルコネート、ネオアルコキシトリスネオデカノイルジルコネート、ネオアルコキシトリス(ドデカノイル)ペンゼンスルフォニルジルコネート、ネオアルコキシトリス(エチレンジアミノエチル)ジルコネート、ネオアルコキシトリス(m-アミノフェニル)ジルコネート、アンモニウムジルコニウムカーボネート、Al-アセチルアセトネート、Al-メタクリレート、Al-プロピオネート等のジルコニウム、或いはアルミニウム系カップリング剤が挙げられるが、好ましくはシリコン系カップリング剤であり、更に好ましくはアミノシラン系カップリング剤である。カップリング剤を使用する事により耐湿信頼性が優れ、吸湿後の接着強度の低下が少ない液晶シール剤が得られる。

【0031】本発明の液晶シール剤は、作業性を向上させるために、粘度を低粘度化するために溶剤を添加しても良い。使用しうる溶剤としては、例えばアルコール系溶剤、エーテル系溶剤、アセテート系溶剤があげられ、これらは1種又は、2種以上を、単独で又は混合して、任意の比率で用いることができる。

【0032】アルコール系溶剤としては、例えばエタノール、イソプロピルアルコール等のアルキルアルコール類、3-メチル-3-メトキシブタノール、3-メチル-3-エトキシブタノール、3-メチル-3-n-プロポキシブタノール、3-メチル-3-イソプロポキシブタノール、3-メチル-3-n-ブトキシブタノール、3-メチル-3-イソブトキシブタノール、3-メチル-3-sec-ブトキシブタノール、3-メチル-3-tert-ブトキシブタノール等のアルコキシアルコール類があげられる。

【0033】エーテル系溶剤としては、例えば1価アルコールエーテル系溶剤、アルキレングリコールモノアルキルエーテル系溶剤、アルキレングリコールジアルキルエーテル系溶剤、トリアルキレングリコールアルキルエーテル系溶剤等があげられる。

【0034】1価アルコールエーテル系溶剤としては、例えば3-メチル-3-メトキシブタノールメチルエーテル、3-メチル-3-エトキシブタノールエチルエーテル、3-メチル-3-n-ブトキシブタノールエチルエーテル、3-メチル-3-イソブトキシブタノールプロピルエーテル、3-メチル-3-sec-ブトキシブタノールイソプロピルエーテル、3-メチル-3-tert-ブトキシブタノール-n-ブチルエーテル等があげられる。

【0035】アルキレングリコールモノアルキルエーテル系溶剤としては、例えばプロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノプロピルエーテル、プロピレングリコールモノイソプロピルエーテル、プロピレングリコールモノ-n-ブチルエーテル、プロピレングリコールモノイソブチルエーテル、プロピレングリコールモノ-sec-ブチルエーテル、プロピレングリコールモノ-tert-ブチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノプロピルエーテル、エチレングリコールモノイソプロピルエーテル、エチレングリコールモノ-n-ブチルエーテル、エチレングリコールモノイソブチルエーテル、エチレングリコールモノ-sec-ブチルエーテル、エチレングリコールモノ-tert-ブチルエーテル等があげられる。

【0036】アルキレングリコールジアルキルエーテル系溶剤としては、例えばプロピレングリコールジメチルエーテル、プロピレングリコールジエチルエーテル、プロピレングリコールジプロピルエーテル、プロピレングリコールジイソプロピルエーテル、プロピレングリコールジ-n-ブチルエーテル、プロピレングリコールジイソブチルエーテル、プロピレングリコールジ-sec-ブチルエーテル、プロピレングリコールジ-tert-ブチルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、エチレングリコールジプロピルエーテル、エチレングリコールジイソプロピルエーテル、エチレングリコールジ-n-ブチルエーテル、エチレングリコールジイソブチルエーテル、エチレングリコールジ-sec-ブチルエーテル、エチレングリコールジ-tert-ブチルエーテル等があげられる。

【0037】ジアルキレングリコールアルキルエーテル系溶剤としては、例えばジプロピレングリコールメチルエーテル、ジプロピレングリコールエチルエーテル、ジ

プロピレングリコールジプロピルエーテル、ジプロピレングリコールジイソプロピルエーテル、ジプロピレングリコールジ-n-ブチルエーテル、ジプロピレングリコールジイソブチルエーテル、ジプロピレングリコールジ-sec-ブチルエーテル、ジプロピレングリコールジ-tert-ブチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル（ジグリム）、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールジプロピルエーテル、ジエチレングリコールジイソプロピルエーテル、ジエチレングリコールジ-n-ブチルエーテル、ジエチレングリコールジイソブチルエーテル、ジエチレングリコールジ-sec-ブチルエーテル、ジエチレングリコールジ-tert-ブチルエーテル等があげられる。

【0038】トリアルキレングリコールアルキルエーテル系溶剤としては、例えばトリプロピレングリコールジメチルエーテル、トリプロピレングリコールジエチルエーテル、トリプロピレングリコールジプロピルエーテル、トリプロピレングリコールジイソプロピルエーテル、トリプロピレングリコールジ-n-ブチルエーテル、トリプロピレングリコールジイソブチルエーテル、トリプロピレングリコールジ-sec-ブチルエーテル、トリプロピレングリコールジ-tert-ブチルエーテル、トリエチレングリコールジメチルエーテル、トリエチレングリコールジエチルエーテル、トリエチレングリコールジプロピルエーテル、トリエチレングリコールジイソプロピルエーテル、トリエチレングリコールジ-n-ブチルエーテル、トリエチレングリコールジイソブチルエーテル、トリエチレングリコールジ-sec-ブチルエーテル、トリエチレングリコールジ-tert-ブチルエーテル等のアルキレングリコールジアルキルエーテル類等があげられる。

【0039】アセテート系溶剤としては、例えばエチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノプロピルエーテルアセテート、エチレングリコールモノイソプロピルエーテルアセテート、エチレングリコールモノ-n-ブチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノ-sec-ブチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノイソブチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノ-tert-ブチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノイソプロピルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノプロピルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノ-n-ブチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノ-sec-ブチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノイソブチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノ-tert-ブチルエーテルアセテート、

テート、3-メチル-3-メトキシブチルアセテート、3-メチル-3-エトキシブチルアセテート、3-メチル-3-プロポキシブチルアセテート、3-メチル-3-イソプロポキシブチルアセテート、3-メチル-3-n-ブトキシエチルアセテート、3-メチル-3-イソブトキシブチルアセテート、3-メチル-3-sec-ブトキシブチルアセテート、3-メチル-3-tert-ブトキシブチルアセテート等のアルキレングリコールモノアルキルエーテルアセテート類、エチレングリコールジアセテート、ジエチレングリコールジアセテート、トリエチレングリコールジアセテート、プロピレングリコールジアセテート、ジプロピレングリコールジアセテート、トリプロピレングリコールジアセテート、酢酸ブチル等の溶媒が挙げられる。

【0040】溶剤の使用量は、液晶シール剤がディスペンサー或いはスクリーン印刷等の方法で塗布できる粘度、例えば200~400ポイズ(25℃)、に調整するのに必要な任意の量を用いることができ、通常、液晶シール剤中の不揮発成分が70重量%以上、好ましくは85~95重量%になるように使用する。

【0041】本発明の液晶シール剤は、前記したエポキシ樹脂、ノボラック樹脂、必要に応じて溶剤を添加し、加熱混合撹拌により溶解し、さらに、充填剤、硬化促進剤、必要に応じてカップリング剤、消泡剤、レベリング剤等の所定量を添加し、公知の混合装置、例えばボールミル、サンドミル、3本ロール等により混合することにより製造する事が出来る。

【0042】本発明の液晶セルは、ガラス基板に所定の電極を形成した一対の基板を所定の間隔に対向配置し、周囲を本発明の液晶シール剤でシールし、その間隙に液晶を封入したものである。その製法としては、例えば本発明の液晶シール剤に、ガラスファイバー等のスペーサー(間隙制御材)を添加後、該一対の基板の一方にディスペンサーにより該液晶シール剤を塗布した後、例えば100℃10分間の加熱で溶剤を蒸発させ、ついで上下ガラス基板を貼り合わせ、プレスにてギャップ出しを行い、160~180℃で1~2時間硬化することにより得ることができる。このようにして得られた本発明の液晶セルは接着性、耐湿熱性に優れたものである。スペーサーとしては、例えばガラスファイバー、ガラスビーズ等があげられる。その直径は、目的に応じ異なるが、通常2~10μm、好ましくは4~7μmである。その使用量は、溶剤を除く本発明の液晶シール剤100重量部に対し0.1~4重量部、好ましくは0.5~2重量部、更に、好ましくは0.9~1.5重量部程度である。

【0043】

【実施例】以下に実施例をあげ本発明を更に詳しく説明する。

表1

【0044】実施例1

エポキシ樹脂としてエポキシ当量が185の液状のビスフェノールA型エポキシ樹脂(RE-310S、全塩素量500ppm、日本化薬製)100g、硬化剤として軟化点が50℃であるフェノールノボラック樹脂(PN-152、日本化薬製)54gを溶剤のプロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート40gに加熱溶解させる。この樹脂溶液に充填剤として粒径が3μm以下(平均粒径1.5μm以下)のシリカ32g、粒径が0.5μm以下(平均粒径0.5μm以下)のアルミナ83g、カップリング剤としてN-フェニル-γ-アミノプロピルトリメトキシシラン20gを3本ロールにより混合分散し、硬化促進剤として平均粒径が3μm以下の2MAOK-PW(四国化成製)5gを添加して本発明の液晶シール剤を得た。このエポキシ樹脂とフェノールノボラック樹脂の混合物は、25℃で液状で粘度は10000ポイズ(25℃)であった。

【0045】ガラス基板貼り合わせギャップ形成テスト
得られた液晶シール剤100gにスペーサーとして7μmのガラスファイバー1gを添加して混合撹拌を行う。この液晶シール剤を50mm×50mmのガラス基板上にディスペンサーで塗布し、ホットプレート加熱により、溶剤の揮発を行った後、25℃でそのガラス基板に同サイズのガラス基板を重ね合わせ、荷重をかける。この時点で、液晶シール剤がつぶれて上下ガラス基板が密着しているか確認する(ガラス基板の重ね合わせテスト)。その後、140℃のホットプレート上で荷重をかけてつぶして、7μmのスペーサーの厚みまで液晶シール剤がつぶれたかどうか顕微鏡にて確認する(ガラス基板のギャップ形成テスト)。その結果を表2に示した。

【0046】耐湿接着強度テスト

得られた液晶シール剤100gにスペーサーとして7μmのガラスファイバー1gを添加して混合撹拌を行う。この液晶シール剤を50mm×50mmのガラス基板上にディスペンサーで塗布し、ホットプレート加熱で溶剤揮発を行い、その液晶シール剤上に2mm×2mmのガラス片を貼り合わせ180℃で1時間硬化した後、121℃、2気圧、湿度100%の条件でプレシャークッカーテストを行い、せん断接着強度を測定した。その結果を表2に示した。

【0047】実施例2~5、比較例1、2

表1の処方に従って配合し、実施例1と同様に本発明又は比較用の液晶シール剤を得、同様に評価した。評価結果は、表2に示した。表2からわかるように、実施例2~5は、常温貼り合わせ性と耐湿性に優れている事がわかる。

【0048】

【表1】

	実 施 例					比較例	
	1	2	3	4	5	1	2
エポキシ樹脂							
A (液状:エポキシ当量185)	100	85	100	100	100	-	100
B (固体状:エポキシ当量480)	-	15	-	-	-	100	-
硬化剤							
A (軟化点50℃)	54	30	54	54	54	-	-
B (軟化点80℃)	-	17	-	-	-	24	-
C	-	-	-	-	-	-	15
充填剤							
粒径3 μ m以下のシリカ	32	32	95	-	32	15	15
粒径0.5 μ m以下のアルミナ	83	83	-	125	83	50	50
硬化促進剤							
A	-	-	-	-	5	-	-
アミンアダクト	8	8	8	8	-	-	-
2エチル4メチルイミダゾール	-	-	-	-	-	2	-
溶剤	40	55	40	40	40	58	50
シランカップリング剤	20	20	20	20	20	-	-

ノボラック樹脂の軟化点	50	60	50	50	50	80	-
エポキシ樹脂と硬化剤の混合物の軟化点	液	35	液	液	液	75	-

【0049】使用原料の説明

エポキシ樹脂

液状エポキシ樹脂A:ビスフェノールA型エポキシ樹脂 (RE-310S 日本化薬製)

固体状エポキシ樹脂B:ビスフェノールA型エポキシ樹脂 (エピコート1001 油化シェル製)

硬化剤

硬化剤A:フェノールノボラック樹脂 (PN-152:二核体含有率40%日本化薬製)

硬化剤B:フェノールノボラック樹脂 (PN-80:二核体含有率12% 日本化薬製)

硬化剤C:2,4-ジアミノ-6-(2'-メチルイミダゾリル(1)')エチル-s-トリアジン・イソシアヌール酸付加物 (2MAOK-PW 四国化成製)

表2

	実 施 例					比 較 例	
	1	2	3	4	5	1	2
ガラス基板の重ね合わせ	○	○	○	○	○	×	○
ガラス基板のギャップ形成	○	○	○	○	○	△	○
耐湿テスト後の接着強度 (kg/cm ²)	300	290	312	322	300	240	50

【0051】○:貼り合わせ良好

△:常温でのガラス基板の貼り合わせはできないが、加熱により液晶シール剤が溶融するので、加熱時のギャップだしが可能。

×:貼り合わせ不良

【0052】表2から明らかなように、本発明の液晶シール剤は液晶セル製造時の上下ガラス基板の常温におけ

硬化促進剤

硬化促進剤A:2,4-ジアミノ-6-(2'-メチルイミダゾリル(1)')エチル-s-トリアジン・イソシアヌール酸付加物 (2MAOK-PW 四国化成製)
アミンアダクト (平均粒径3 μ m以下) アミキュアMY-H 味の素製2エチル4メチルイミダゾール
2E4MZ 四国化成製

溶剤

プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート
シランカップリング剤
N-フェニル-γ-アミノプロピルトリメトキシシラン (KBM-573 信越化学工業製)

【0050】

【表2】

る重ね合わせ性、ギャップ形成性が良好で、又耐湿性に優れることがわかる。

【0053】

【発明の効果】本発明の液晶シール剤を使用することにより液晶セル製造時の上下ガラス基板の貼り合わせが常温で可能で、かつ、接着強度と耐湿信頼性、可撓性に優れた液晶セルの製造が可能になった。

フロントページの続き

(51)Int. Cl. ⁶

識別記号

C 0 8 L 63/02

G 0 2 F 1/1339

5 0 5

F I

C 0 8 L 63/02

G 0 2 F 1/1339

5 0 5

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.